

weist, die niedriger als die Photoenenergie ist, da angeregte Reagenzmoleküle gebildet werden könnten, die durch Nachfolgereaktionen ionisiert werden. Wesentlich sei daher ein "effektives" Ionisierungspotential. Ohne weitergehende Erklärungen, insbesondere ohne jedes Beispiel, wird erwähnt, daß die Zugabe eines Reagenzgases die Empfindlichkeit eines IMS im positiven und im negativen Mode verbessern kann.

5 Beim einzigen in US 5,338,931 explizit beschriebenen Reagenzstoff Azeton läuft die Ionisierung der nachzuweisenden Zielsubstanz über die zwischenzeitliche Bildung von protonierten Dimeren des Azetonmoleküls ab. Die Ladungsübertragung an das Zielmolekül geschieht über das Proton und nicht durch direkte Ionisierung. Die Wirksamkeit des Ladungstransfers hängt demnach entscheidend von den Protonenaffinitäten der beteiligten Moleküle ab, nicht von ihrem Ionisierungspotential. Für das Ablauen der Reaktion ist es zwingend notwendig, daß die Protonenaffinität 10 des Zielstoffes größer ist als die des Azetons. Der Nachweis von nicht-protonenaffinen Zielstoffen, wie z.B. von einigen Kohlenwasserstoffen und chloriertem Thioäther, wird damit durch die Zugabe von Azeton nicht verstärkt.

Eigene Untersuchungen haben ergeben, daß man in gewissen Grenzen Azeton durch andere protonenaffine Substanzen ersetzen kann wie z.B. Äther, insbesondere Diäthyläther $C_2H_5OC_2H_5$, oder auch durch Ketone, Ester, Alkohole oder Amine. Es besteht aber nach wie vor der Bedarf nach einem Betriebsverfahren eines IMS mit einer VUV-Lampe 15 als nicht-radioaktiver Ionisationsquelle zum Nachweis einer Zielsubstanz in Luft, bei der Selektivität und Nachweisempfindlichkeit durch Zugabe eines Reagenzgases verbessert werden, das auch bei weniger protonenaffinen Zielsubstanzen erfolgreich ist. Vorzugsweise sollte sich durch Auswahl des Reagenzgases das Verfahren für bestimmte Zielsubstanzen optimieren lassen, bzw. Störspezies unterdrückt werden können. Das Verfahren soll möglichst im positiven und im negativen Mode betrieben werden können.

20 Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß die Reagenzmoleküle im spektralen Bereich der VUV-Strahlung einen großen Querschnitt aufweisen für die Bildung von positiven Molekülionen und eine im Verhältnis dazu kleine Wahrscheinlichkeit zur Bildung von protonierten Quasi-Molekülionen.

Dadurch werden bei der Bestrahlung direkt Ionen gebildet und keine protonierten Quasi-Molekülionen, wodurch 25 eine ausreichende Konzentration von Reagenzgasen gebildet wird und für die weitere Ionisierungsübertragung an die Zielmoleküle die Ionisierungspotentiale und nicht die Protonenaffinitäten entscheidend sind.

Vorzugsweise ist das Ionisierungspotential der Reagenzmoleküle gleich oder kleiner als die Energie hv der Lichtquanten der VUV-Strahlung aber größer als das Ionisierungspotential der Probenmoleküle.

Dadurch ist die direkte Ionisierbarkeit der Reagenzmoleküle durch das VUV-Licht und der direkte Ladungsübertrag an die Probenmoleküle sichergestellt.

30 In Ausführungsformen ist das Ionisierungspotential der Reagenzmoleküle geringfügig kleiner als hv , was eine besonders effektive Ionisierung durch die VUV-Strahlung gewährleistet.

In anderen Ausführungsformen ist jedoch das Ionisierungspotential wesentlich kleiner als hv , wodurch der Nachweis solcher Störgasmoleküle, deren Ionisationspotentiale zwischen hv und dem Ionisierungspotential der Reagenzmoleküle liegen, unterdrückt wird.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann besonders vorteilhaft, wenn die Probengasmoleküle im spektralen Bereich der VUV-Strahlung einen kleinen Absorptionsquerschnitt aufweisen, da in diesem Fall die direkte Ionisierung der Probengasmoleküle praktisch nicht staffelt und die Verstärkung über die Ionisierung der Reagenzmoleküle besonders groß ist.

In bevorzugter Weise erfolgt die Ionisation der Probengasmoleküle dadurch, daß ein direkter Ladungstransfer stattfindet zwischen den positiven Reagenzmolekülionen und den Probengasmolekülen, wodurch letztere zu Molekülionen werden, die mit Hilfe des Ionenmobilitätspekrometers nachgewiesen werden.

40 Durch Auswahl des Reagenzgases kann dessen Ionisierungspotential an das der Zielsubstanz angepaßt werden. Ist es beispielsweise nur unwesentlich höher, so findet der gewünschte Ladungstransfer statt und darüber hinaus wird der Nachweis von Störgasen mit höherer Ionisierungsenergie "gelöscht", d.h. diese geben, selbst wenn sie durch das VUV-Licht ionisiert waren, ihre Ladung an die Reagenzmoleküle weiter.

45 Die direkte Ionisierung der Reagenzmoleküle mit großem Ionisierungsquerschnitt durch das VUV-Licht setzt Elektronen frei, deren Anzahl die der aus metallischen Strukturen der Zelle per Photoeffekt austretenden Elektronen deutlich übertreffen kann, so daß auch der negative Betriebsmodus erheblich verstärkt wird.

50 Die bei der Ionisierung der Reagenzmoleküle abgegebenen Elektronen bilden mit dem Luftsauerstoff O_2^- -Ionen, die sich an elektronegative Zielsubstanzmoleküle assoziativ oder dissoziativ anlagern und ermöglichen bzw. verstärken auf diese Weise den negativen Betriebsmodus des IMS. In einem negativen Betriebsmodus des IMS findet demnach ein Ladungstransfer statt, wobei die bei der Ionisation der Reagenzmoleküle gebildeten Elektronen sich zunächst an Luftsauerstoffmoleküle anlagern und anschließend von elektronegativeren Probenmolekülen assoziativ oder dissoziativ übernommen werden, welche zu negativen Molekülionen werden, die mit Hilfe des Ionenmobilitätspekrometers nachgewiesen werden.

55 In bevorzugten Ausführungsformen ist das Reagenzgas ein Kohlenwasserstoff, insbesondere mit Doppelbindungen, vorzugsweise ein Aromat, der eine größere Ionisierungsenergie hat als die Zielsubstanz und der in Luft bei Bestrahlung durch die VUV-Lampe unter Abgabe von Elektronen ionisiert aber nicht oder nur zu einem vernachlässigbar kleinen Anteil protoniert wird.

Auf die Weise werden zunächst durch das VUV-Licht Kohlenwasserstoffmoleküle positiv ionisiert. Da sie einen guten Ionisierungsquerschnitt und ein höheres Ionisierungspotential als die Zielmoleküle haben, geben sie ihre Ladung an diese direkt weiter. Entscheidend bei diesem Prozeß ist die Differenz der Ionisierungspotentiale, nicht die der Protonenaffinitäten.

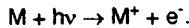
5 Als besonders vorteilhaft haben sich in Versuchen die Reagenzgase Benzol, Toluol und Xylol erwiesen. Sie weisen gute Ionisierungsquerschnitte auf, sind mit ihren Ionisierungspotentien an die Spektralbereiche gängiger VUV-Lampen und an die Potentiale von im militärischen und nicht-militärischen Bereich interessierenden Zielstoffen gut angepaßt, insbesondere auch an diejenigen, die geringe Protonenaffinitäten aufweisen, und sie zeigen auch im negativen Betriebsmodus überzeugende Verstärkungen von Selektivität und Empfindlichkeit.

10 Es ist daher besonders bevorzugt, wenn das Reagenzgas einer dieser drei Stoffe enthält. In bevorzugter Weise erfolgt die Zugabe des Reagenzgases zusammen mit dem Probengas und nicht wie im Stand der Technik mit dem Trägergas des Spektrometers.

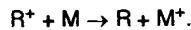
15 Dies hat den Vorteil der größeren Variabilität. Das Spektrometer kann leicht mit oder ohne Reagenzgas und auch mit verschiedenen Reagenzgasen betrieben werden. Die Anwesenheit des Reagenzgases im Trägergas würde eine dauernde Belastung der Kreislauffilter bedeuten. Beim Wechseln des Reagenzgases mußte der hermetische Kreislauf geöffnet werden, was durch die eindringende Luftfeuchtigkeit ebenfalls eine große Belastung für die Filter bedeutet.

20 Zur Durchführung des Verfahrens wird in den Ionisationsraum des IMS ein Reagenzgas R gegeben, das dort durch das VUV-Licht der Lampe ionisiert wird. Somit entstehen positive Ionen R^+ und Elektronen e^- , die von Luftsauerstoff angelagert werden, d.h. es bilden sich negative Ionen der Art $(H_2O)_nO_2^-$. Diese beiden Ionenarten stellen ionisierende Stoßpartner für die nachzuweisenden Schadstoffmoleküle dar.

In der positiven Polung des IMS erfolgt die Ionisierung der Schadstoffmoleküle M i.a. gemäß

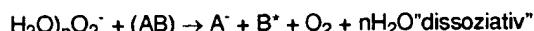


25 Diese Reaktion setzt aber voraus, daß das Molekül M das VUV-Licht der Lampe absorbieren kann. Sollte das jedoch nicht oder nur geringfügig möglich sein, wenn das Molekül M dafür nicht die geeignete Struktur besitzt, dann kann die Ionisation der Schadstoffmoleküle M auch indirekt über den Stoß mit den Reagenzgasmolekülen R^+ erfolgen gemäß



30 Voraussetzung dafür ist, daß das Ionisierungspotential des Schadstoffmoleküls kleiner oder gleich dem des Reagenzgasmoleküls ist. Über die Höhe des Ionisierungspotentials der Reagenzgasmoleküle kann der Umfang der nachzuweisenden Schadstoffe festgelegt werden: Solche Schadstoffe, deren Ionisierungspotential zwischen der Lichtquantenenergie $h\nu$ und dem Potential des Reagenzgasmoleküls liegen, werden zwar durch das Licht ionisiert, aber von den Reagenzgasmolekülen wieder neutralisiert und somit einer Detektion entzogen.

35 In der negativen Polung des IMS sind zwei Wege der Ionisierung der Schadstoffmoleküle, die nun mit (AB) abgekürzt sind, möglich:



40 Diese Reaktionen laufen auch dann ab, wenn das Ionisierungspotential der Schadstoffmoleküle größer ist als die Lichtquantenenergie und/oder wenn die Schadstoffmoleküle das Licht der VUV-Lampe direkt nicht oder kaum absorbieren können.

45 Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch mit Verfahren aus dem Stand der Technik kombiniert werden, insbesondere kann der Nachweis protonenaffiner Zielstoffe wie üblich, z.B. mit Zusatz von Azeton, erfolgen, der Nachweis von Stoffen mit geringer Protonenaffinität und/oder starker Elektronegativität mit dem erfindungsgemäßen Verfahren. In den Rahmen der Erfindung fällt auch ein Ionenmobilitätspektrometer, das zu Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingerichtet ist.

50 Weitere Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung und der beigefügten Zeichnung. Ebenso können die vorstehend genannten und die noch weiter ausgeführten Merkmale erfindungsgemäß jeweils einzeln für sich oder zu mehreren in beliebigen Kombinationen Anwendung finden. Die beschriebenen Ausführungsformen sind nicht als abschließende Aufzählung zu verstehen, sondern haben vielmehr beispielhaften Charakter.

55 Die Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und wird anhand konkreter Ausführungsbeispiele näher beschrieben und erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 ein Gasfluß- und Stromlaufplan eines Photo-Ionisations-IMS zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens;

Fig. 2a Photoionisations-IMS-Spektrum (positive Betriebsart) von 1,5 ppm des Hautkampfstoffs Schwefel-Lost in Luft ohne Reagenzgaszuspülung;

5 Fig. 2b Photoionisations-IMS-Spektrum (positive Betriebsart) von 1,5 ppm des Hautkampfstoffs Schwefel-Lost in Luft mit Zuspülung von ca. 250 ppm des Reagenzgases Azeton;

Fig. 2c Photoionisations-IMS-Spektrum (positive Betriebsart) von 1,5 ppm des Hautkampfstoffs Schwefel-Lost in Luft mit Zuspülung von 300 ppm des Reagenzgases Benzol;

10 Fig. 3a Photoionisations-IMS-Spektrum (negative Betriebsart) von 2 ppm Chlorpirkin (Cl_3CNO_2) in Luft ohne Zuspülung eines Reagenzgases;

Fig. 3b Photoionisations-IMS-Spektrum (negative Betriebsart) von 2 ppm Chlorpirkin (Trichlornitromethan) in Luft mit Zuspülung von ca. 300 ppm des Reagenzgases Benzol;

15 Fig. 4 Photoionisations-IMS-Spektrum (negative Betriebsart) von 2 ppm Chlor in Luft mit Zuspülung von ca. 250 ppm des Reagenzgases Benzol;

Fig. 5 Schnitt durch eine Zuspülvorrichtung für Reagenzgase zum Probengas;

20 Fig. 6 Schnitt durch ein Ausführungsbeispiel eines Photoionisations-IMS, das zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingerichtet ist.

Fig. 1 zeigt den schematischen Aufbau eines Ausführungsbeispiels eines Photoionisations-Ionenmobilitätsspektrometers zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Die gleichstrombetriebene VUV-Lampe 1 ist axial an der Meßzelle 2 des IMS befestigt. Ihr wirksamer Spektralbereich liegt bei 10 bis 10,6 eV. Das UV-Licht der Lampe 1 tritt durch ein VUV-durchlässiges Fenster 3 aus Magnesiumfluorid, an dem sich eine Hochspannungselektrode 4 befindet, in den Ionisationsraum 5 der Meßzelle 2 ein. Am axial gegenüberliegenden Ende des Ionisationsraums 5 befindet sich ein Ionenschaltgitter 6. Danach schließt sich der Driftraum 7 an, der an seinem axial entfernten Ende ein Schirmgitter 8 und die Ionenendetektorelektrode 9 enthält. Diese Elektrode 9 ist mit dem Eingang eines Meßverstärkers 10 elektrisch verbunden. Die Verstärkersignale gelangen in den Micro-Controller 11 und werden dort digitalisiert und verarbeitet. An der Meßzelle 2 befinden sich weiter die Baugruppen Kreislaufpumpe 12 und Kreislauffilter 13 zum Umpumpen des Trägergases sowie das Membran-Einlaßsystem 14 für das Meßgas. Vor dem Einlaßsystem 14 ist im Bereich des Meßluft-Eingangs 15 die Reagenzgasdosierung 16 plaziert, und nach dem Einlaßsystem 14 ist die Meßluftpumpe 17 angeordnet.

Pumpe 17 saugt die Meßluft, die die nachzuweisenden Schadstoffmoleküle enthält, an der Reagenzgasdosierung 16 vorbei, wobei das Reagenzgas, bzw. der Dampf, der Meßluft zugemischt wird, und anschließend durch die Primärseite des Membraneinlaßsystems 14. Durch die Membran des Einlaßsystems 14 permeiert ein Teil der Schadstoff- und Reagenzgasmoleküle in die Sekundärseite des Einlaßsystems 14. Dort werden sie vom Trägergasstrom erfaßt und in den Ionisationsraum 5 transportiert, wo sie durch das VUV-Licht der Lampe 1 ionisiert werden können. Die Pumpe 12 befördert die Luft mit den nichtionisierten Molekülen aus der Meßzelle 2 und drückt sie durch das Filter 13, wo sie gereinigt und getrocknet wird. Am Ausgang des Filters 13 teilt sich der Luftstrom in den Driftgasstrom, der in der Nähe der Elektrode 9 in den Driftraum eintritt, und in den Trägergasstrom, der die Sekundärseite des Membraneinlaßsystems 14 ausspült.

Die im Ionisationsraum 5 gebildeten positiven Schadstoff- und Reagenzgasionen werden von der am Lampenfenster 3 befestigten Hochspannungselektrode 4 in Richtung zum Ionenschaltgitter 6 abgestoßen. Normalerweise ist dieses Gitter 6 für den Ionenstrom undurchlässig, es wird jedoch z.B. alle 30 bis 50 ms für 0,3 ms geöffnet, um eine Wolke von Schadstoff- und Reagenzgasionen in den Driftraum 7 zu lassen. Auf ihrem Weg durch den Driftraum 7 entmischt sich die Ionenwolke. Die leichteren und deshalb schnelleren Ionen gelangen eher zur Elektrode 9 als die schwereren Ionen. Dort neutralisieren sich die Ionen und bewirken im Verstärker 10 ein impulsförmiges Meßsignal, dessen Größe der Anzahl der Ionen und somit der Konzentration von Schadstoff bzw. Reagenzgas in der angesaugten Meßluft entspricht. Die Zeit, die eine Ionenart für das Durchlaufen des Driftraums 7 benötigt, d.h. die sog. Driftzeit, aus der die für die Ionen charakteristischen Größe "Mobilität" berechnet wird, wird durch den Micro-Controller 11 bestimmt, der auch den gesamten Meßvorgang steuert, insbesondere die Hochspannung am Schaltgitter, die Pumpen usw.. Abgesehen von der Zuspülung des Reagenzgases auf der Primärseite des Einlaßsystems 14 ist die grundsätzliche Betriebsweise eines Photoionisations-IMS an sich aus dem Stand der Technik bekannt.

In Fign. 2,3 und 4 sind IMS-Spektren dargestellt, die mit einem Photoionisations-IMS der in Fig. 1 beschriebenen Art gewonnen wurden. Die Abszisse ist die Lauf- bzw. Driftzeitachse und die Ordinate die Meßstromachse. Die Peaks entsprechen den einzelnen im Meßgas vorhandenen Ionenarten unterschiedlicher Mobilität, die im Ionisationsraum 5

gebildet werden und den Driftraum unterschiedlich schnell durchlaufen. Die Zahlen an den Peaks entsprechen den normierten Beweglichkeiten der Ionen in der Dimension cm^2/Vs . Die Flächen unter diesen Peaks in absoluten Einheiten sind aufgelistet im rechten oberen Bereich der Spektren-Darstellung, wobei die Zuordnung besteht, daß die oberste Zahl dem von links gesehen ersten Peak entspricht. Die Zahl links neben der Liste stellt die Fläche unter dem gesamten Kurvenzug des Spektrums dar und charakterisiert den totalen Ionenstrom.

Im einzelnen zeigen Fig. 2a bis 2c die Spektren des chemischen Kampfstoffes Schwefel-Lost (HD) in der positiven Betriebsweise des IMS. Die Kampfstoffkonzentration beträgt jeweils 1,5 ppm. In der Probe befinden sich neben dem Wirkstoff Bis-(2-chloräthyl)-thioäther auch noch durchaus charakteristische chemische Stabilisatoren, Begleitstoffen aus der technischen Synthese und Hydrolyse-Produkte des Kampfstoffs.

Das Spektrum von Fig. 2a wurde ohne Reagenzgaszumischung gewonnen.

In Fig. 2b bleiben die kampfstoffrelevanten Spurenanteile, das ist die Summe der Flächen der Peaks mit normierten Ionenbeweglichkeiten kleiner als $1,7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, bei Zugabe von ca. 250 ppm Azeton zum Meßgas gegenüber Fig. 2a nahezu unverändert. Es erscheint nur ein zusätzlicher durch protoniertes Azeton verursachter sehr starker Peak bei 1,83.

In Fig. 2c werden jedoch bei Zumischen von ca. 300 ppm Benzoldampf zur Meßluft die kampfstoffrelevanten Signalanteile etwa sechsmal größer, wodurch die Detektion von Schwefel-Lost bei sublethalen Konzentrationen mit einem Photoionisations-IMS möglich wird.

Die Wirkungslosigkeit der Azeton-Zugabe (Fig. 2b) liegt darin begründet, daß Schwefel-Lost eine Protonenaffinität besitzt, die kleiner ist als die des Reagenzgases Azeton, so daß keine Ionisierung durch Protonentransfer möglich ist und im wesentlichen nur der Effekt auftritt, daß ein großer Azeton-Peak erscheint, die charakteristischen Peaks aber nicht verstärkt werden.

Andererseits ist der Ionisierungsquerschnitt von Benzol bei 9,25 eV recht groß und die Ionisierungsenergie von Benzol ist höher als die von Schwefel-Lost, so daß ein Ladungsübertrag von den Benzolionen zum Kampfstoff und teilweise auch zu den charakteristischen Begleitstoffen erfolgt, d.h. der Benzolpeak im Spektrum verschwindet weitgehend wieder und die charakteristischen Peaks werden entsprechend verstärkt.

In Fig. 3a und 3b sind die Spektren des Lungen-Kampfstoffes Chlorpikrin (Trichlomitmethan) dargestellt. In der positiven Betriebsart des IMS sind bei dieser Substanz keine Kampfstoffionen festzustellen, auch nicht bei Zumischung eines Reagenzgases wie Azeton- oder Benzoldampf. Dies ist verständlich, da Chlorpikrin nicht protonenaffin, sondern stark elektronegativ ist und ein Ionisierungspotential größer als 11 eV besitzt. Damit kann es weder protoniert noch direkt oder indirekt über Ladungstransfer von einer Reagenzsubstanz mit kleinerer Ionisierungsenergie ionisiert werden.

Die Detektion dieses Kampfstoffes gelingt jedoch in der negativen Betriebsweise des IMS. Durch die hohe Elektronegativität der Kampfstoffmoleküle erfolgt ein dissoziativer Ladungstransfer von den wenigen negativen Ionen des Meßgases Luft zu den Kampfstoffmolekülen, wodurch sich Cl^- -Ionen bilden. Dies ist aus Fig. 3a ersichtlich, wo ca. 2 ppm Chlorpikrin in Luft ohne Reagenzgas gemessen wurden. Die negative Ionisierung des Luftsauerstoffs erfolgt hierbei vorwiegend durch Photoelektronen aus Metallstrukturen (Schaltgitter) der Ionisierungszeile 5, die vom VUV-Licht der Lampe beleuchtet werden.

In Fig. 3b wurden nun dem Meßgas ca. 250 ppm Benzol beigemischt. Man erkennt eine dramatische Verstärkung des charakteristischen Spektrums mit den Peaks bei 2.43, 2.25, usw., die verschiedenen Wasserclustern der O_2^- -Ions entsprechen, einschließlich des Chlorid-Peaks bei $2.88 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Die Zumischung und Ionisierung der Reagenzgasmoleküle hat mehr Elektronen erzeugt, die für den assoziativen und dissoziativen Ionisierungsprozeß der Schadstoffmoleküle in der negativen Betriebsart zur Verfügung stehen. Dabei ist der Typ des Reagenzgases an sich von geringerer Bedeutung. Wesentlich ist, daß seine Moleküle möglichst gut vom VUV-Licht ionisiert werden, was vorwiegend vom Grad der Lichtabsorption und vom Ionisierungspotential abhängt. Es hat sich gezeigt, daß in diesem Fall die Aromaten, insbesondere Benzol, Toluol und Xylool, als die effektivsten Reagenzien wirken, wesentlich besser als bspw. Azeton.

Der gleiche Ionisierungsmechanismus kann auch zur Detektion von Chlor ausgenutzt werden. Die Cl_2 -Moleküle besitzen ein Ionisierungspotential von 11,5 eV, sind folglich mit den Lichtquantenenergien von 10 - 10,6 eV der handelsüblichen VUV-Lampen nicht ionisierbar. Fig. 4 zeigt das Spektrum von 2 ppm Chlor bei Zugabe von ca. 250 ppm Benzol, aufgenommen in der negativen Betriebsart des IMS. Der Peak der durch dissoziativen Ladungstransfer entstandenen Chloridionen ist eindeutig bei $2.88 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ zu erkennen.

Fig. 5 zeigt im Detail einen Schnitt durch eine Vorrichtung 16 zum Dosieren der Reagenzgase, die eine bevorzugte Ausführungsform der in Fig. 1 schematisch angedeuteten Dosiervorrichtung 16 darstellt.

Die Vorrichtung 16 ist zylindrisch und besteht aus einem Material, das den analytischen Anforderungen bzgl. Adsorption und Desorption von Gasen entspricht, z.B. aus Stahl oder hochwertigen Kunststoffen. Sie beinhaltet einen ersten Hohlraum 102 zur Aufnahme eines Reagenzbehälters 103, einen zweiten Hohlraum 104 zur Vermischung des Reagenzdampfes mit der Meßluft und einen oder mehrere Kanäle 105 zwischen der vorderen Stirnseite und dem zweiten Hohlraum 104.

Das für den Betrieb des Photoionisations-IMS ausgewählte Reagenz wird in den Reagenzbehälter 103 eingeschlossen, dessen Wände aus polymerem Material bestehen oder der mindestens ein Fenster aus einem solchen

Material besitzt. Durch dieses Material permeieren die Reagenz-Moleküle in den Hohlraum 102. Das eine Ende des Hohlraums 102 ist abgedichtet durch den Verschluß 106, am anderen Ende befindet sich ein Durchlaß in Form einer Bohrung 107 zum Hohlraum 104.

Die Meßluft, die von einer Pumpe (Pumpe 17 in Fig. 1) angesaugt wird, strömt durch die Kanäle 105 in den Hohlraum 104, in den auch aus dem Hohlraum 102 die Reagenzgasmoleküle durch die Bohrung 107 diffundieren, so daß sie sich im Raum 104 mit der Meßluft vermischen. Von dort gelangt das Meßluft-Reagenzgas-Gemisch in die Primärseite des Membraneinlaßsystems (14 in Fign. 1 und 6).

Fig. 6 zeigt die Anordnung der Dosievorrichtung 16 am Meßlufteingang 15 eines Photoionisations-IMS. Identische und gleichwirkende Komponenten der Fign. 5 und 6 bzw. 1 und 6 sind mit gleichen Bezugsziffern versehen. Der Ausgang des Hohlraums 104 wird über ein Dichtungselement 201 mit dem Meßlufteingang 15 verbunden. Diese Verbindung ist leicht lösbar gestaltet, so daß ein schneller Austausch der Dosievorrichtung 16 möglich wird, folglich die Anwendungsbreite des hier beschriebenen Photoionisations-IMS auf einfache Art vergrößert wird. Die Dosievorrichtung 16 kann elektrisch beheizt werden.

Es versteht sich, daß die in Verbindung mit den Fign. 5 und 6 offenbarten Merkmale nicht auf das Ausführungsbeispiel beschränkt sind, sondern einzeln oder in Kombination auch in anderen Ausführungsformen der Erfindung Anwendung finden können.

Patentansprüche

- 20 1. Verfahren zum Nachweis von Gasspuren in Luft mit Hilfe eines Photoionisations-Ionenmobilitätsspektrometers, wobei ein Probengas in eine Photoionisationskammer geleitet wird und die in dem Probengas vorhandenen Probenmoleküle durch die VUV-Strahlung einer Lampe ionisiert werden und wobei diese Ionisierung durch Zugabe eines Reagenzgases verstärkt wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Reagenzgasmoleküle im spektralen Bereich der VUV-Strahlung einen großen Querschnitt aufweisen für die Bildung von positiven Molekülionen und eine im Verhältnis dazu kleine Wahrscheinlichkeit zur Bildung von protonierten Quasi-Molekülionen.
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ionisierungspotential der Reagenzgasmoleküle gleich oder kleiner als die Energie $h\nu$ der Lichtquanten der VUV-Strahlung ist, aber größer als das Ionisierungspotential der Probenmoleküle.
- 30 3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Probengasmoleküle im spektralen Bereich der VUV-Strahlung einen kleinen Absorptionsquerschnitt aufweisen.
- 35 4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Ionisation der Probengasmoleküle dadurch erfolgt, daß ein Ladungstransfer stattfindet zwischen den positiven Reagenzgasmolekülen und den Probengasmolekülen, wodurch letztere zu positiven Molekülionen werden, die mit Hilfe des Ionenmobilitätsspektrometers in einer positiven Betriebsart nachgewiesen werden.
- 40 5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Ladungstransfer stattfindet, wobei die bei der Ionisation der Reagenzgasmoleküle gebildeten Elektronen sich zunächst an Luftsauerstoffmoleküle anlagern und anschließend von elektronegativeren Probenmolekülen assoziativ oder dissoziativ übernommen werden, wodurch letztere zu negativen Molekülionen werden, die mit Hilfe des Ionenmobilitätsspektrometers in einer negativen Betriebsart nachgewiesen werden.
- 45 6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reagenzgas Kohlenwasserstoff enthält.
- 50 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Kohlenwasserstoff Doppelbindungen aufweist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Doppelbindungen aufweisende Kohlenwasserstoff Aromaten enthält.
- 55 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Reagenzgas einen der Bestandteile Benzol, Toluol oder Xylol enthält.
10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zugabe des Reagenzgases zusammen mit dem Probengas erfolgt.

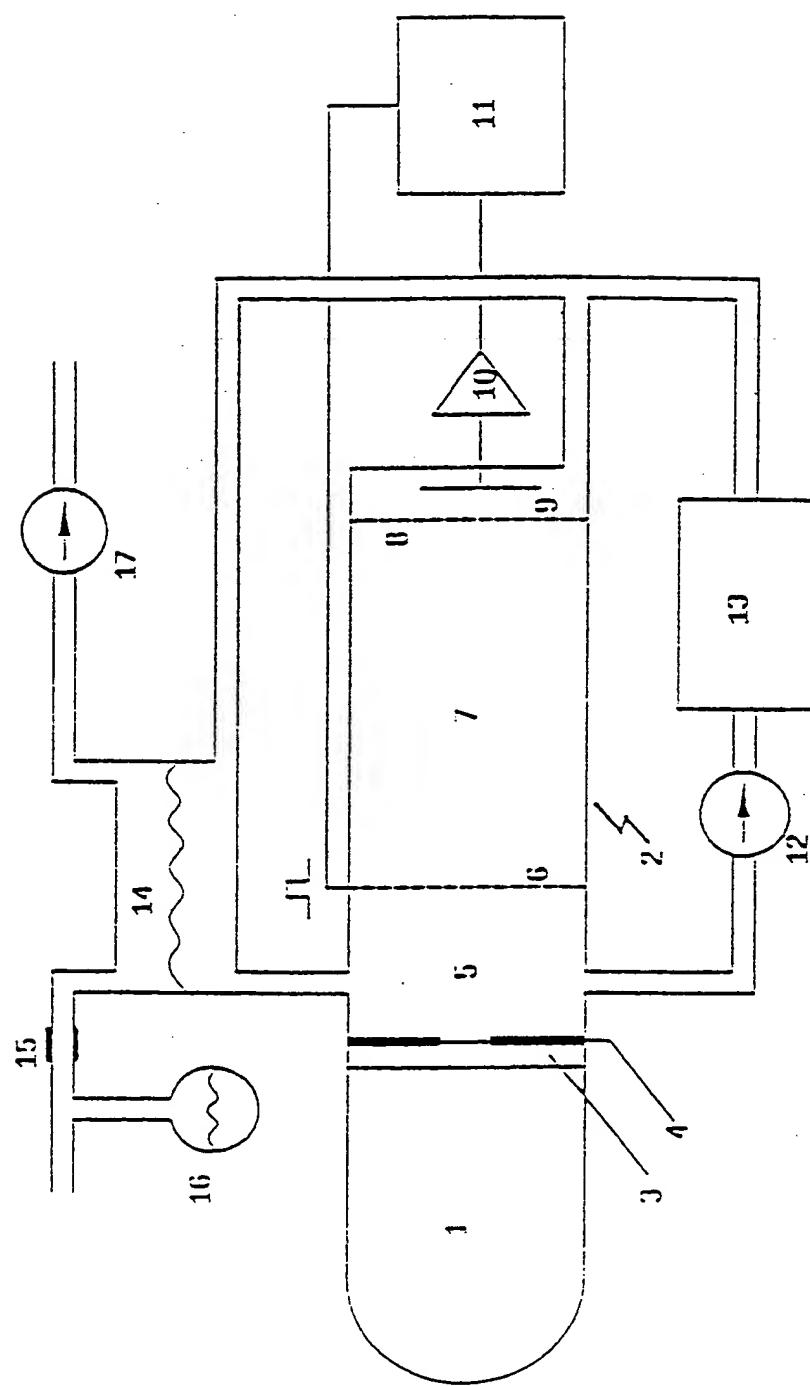
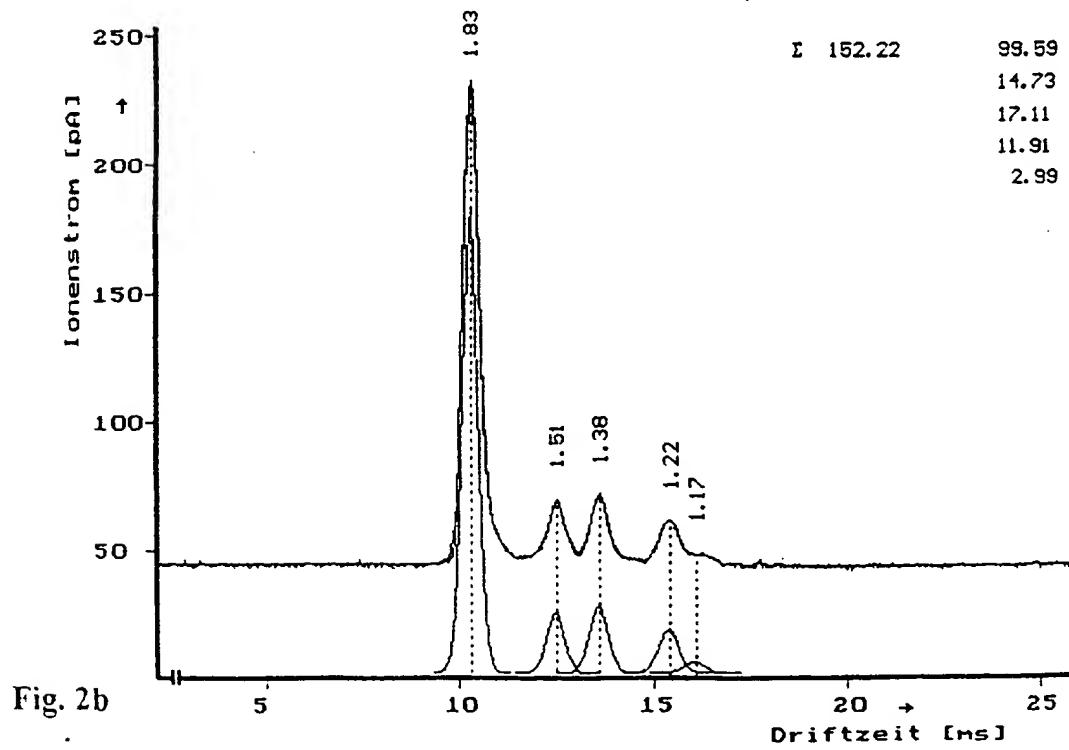
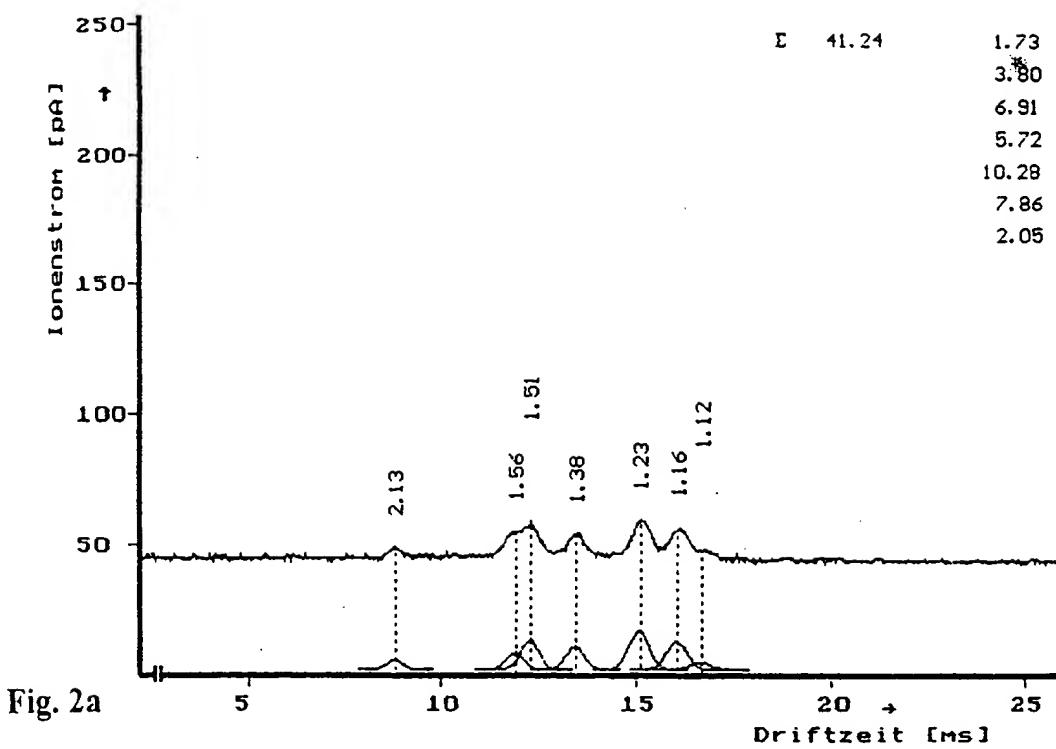
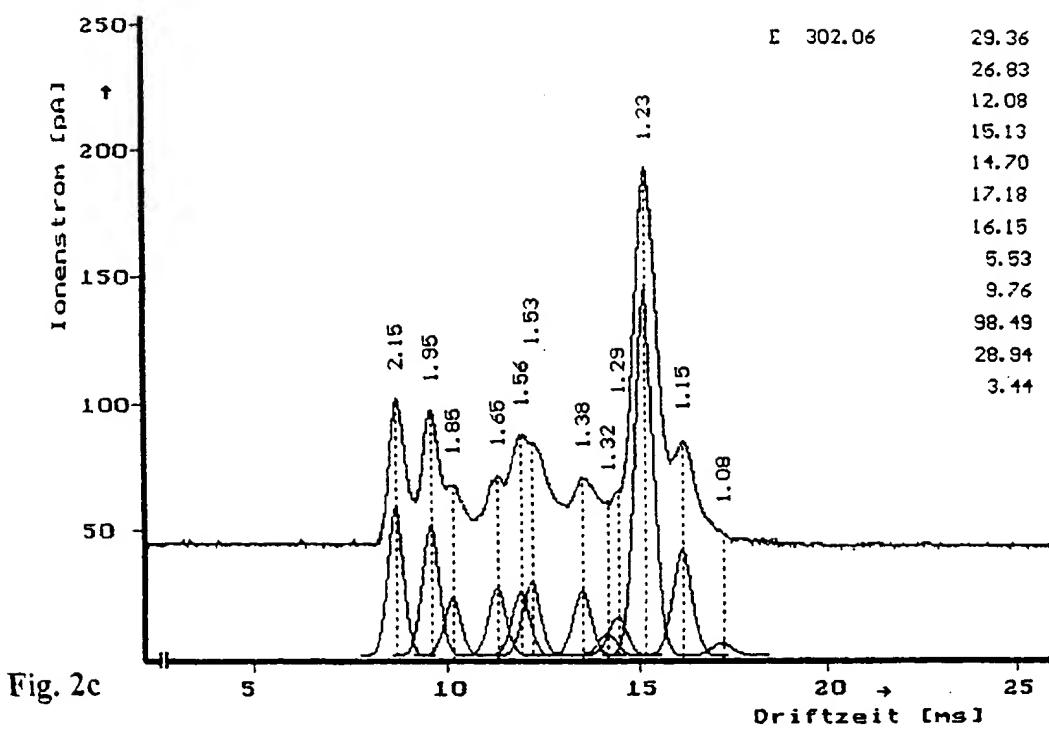


Fig. 1





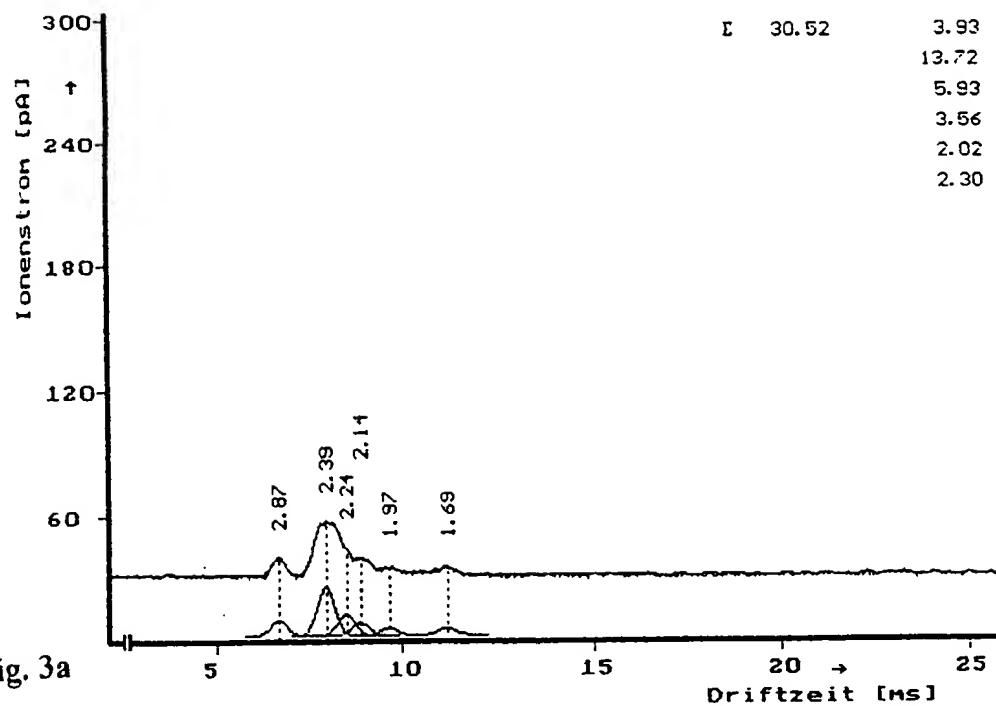


Fig. 3a

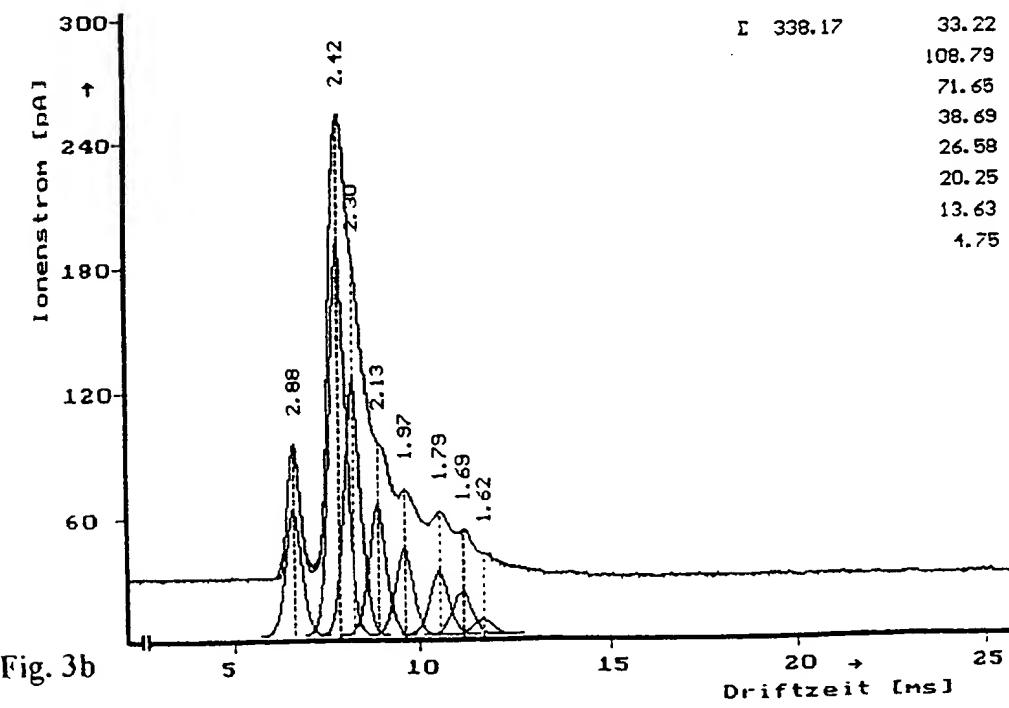


Fig. 3b

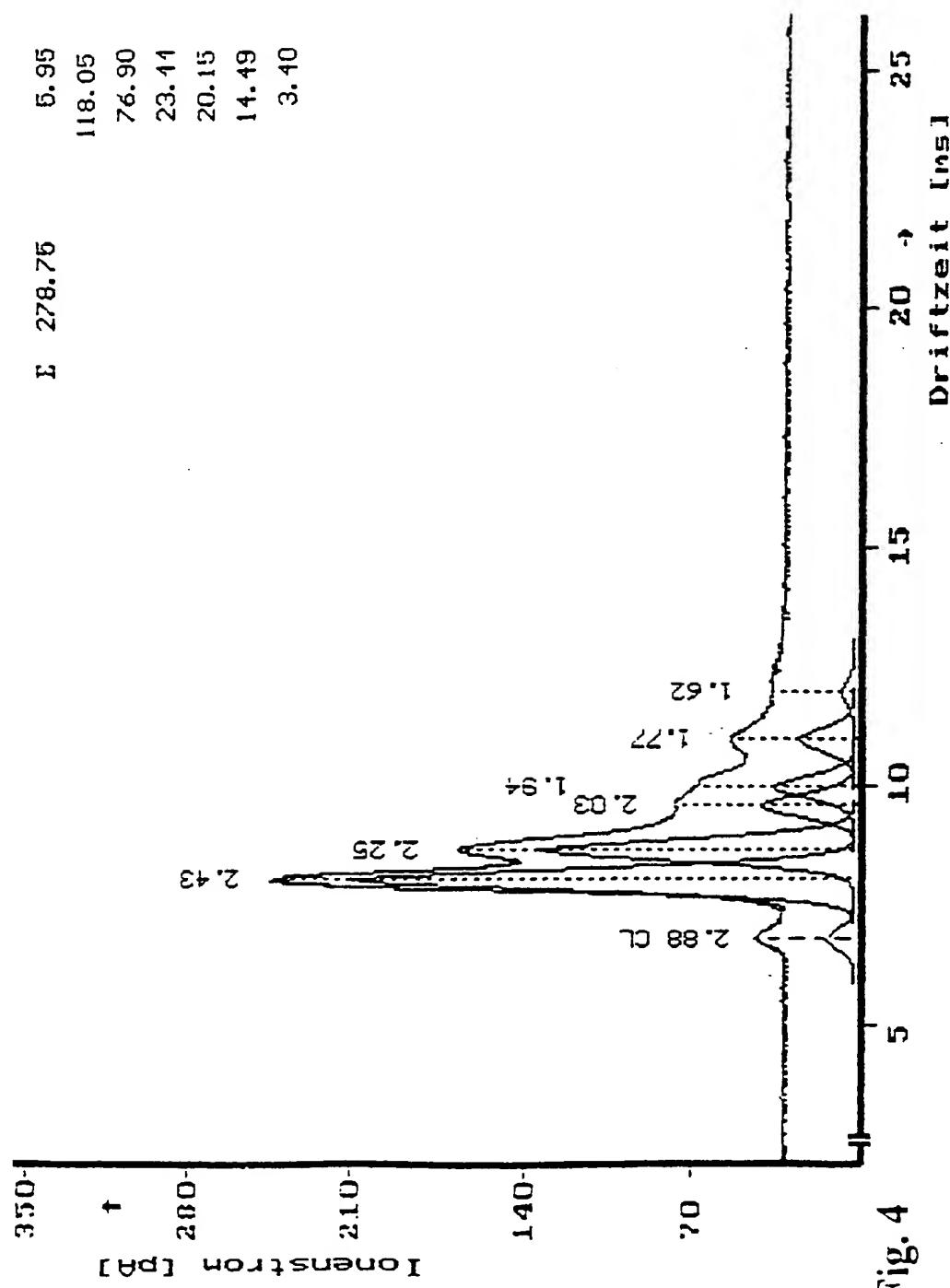


Fig. 4

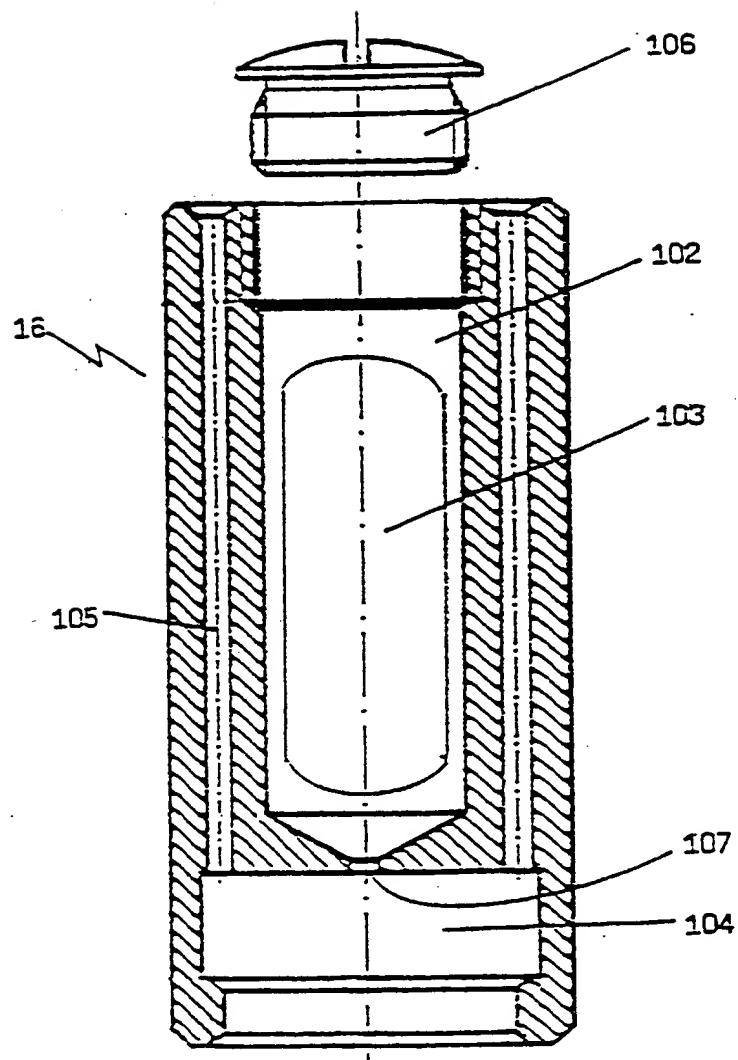


Fig. 5

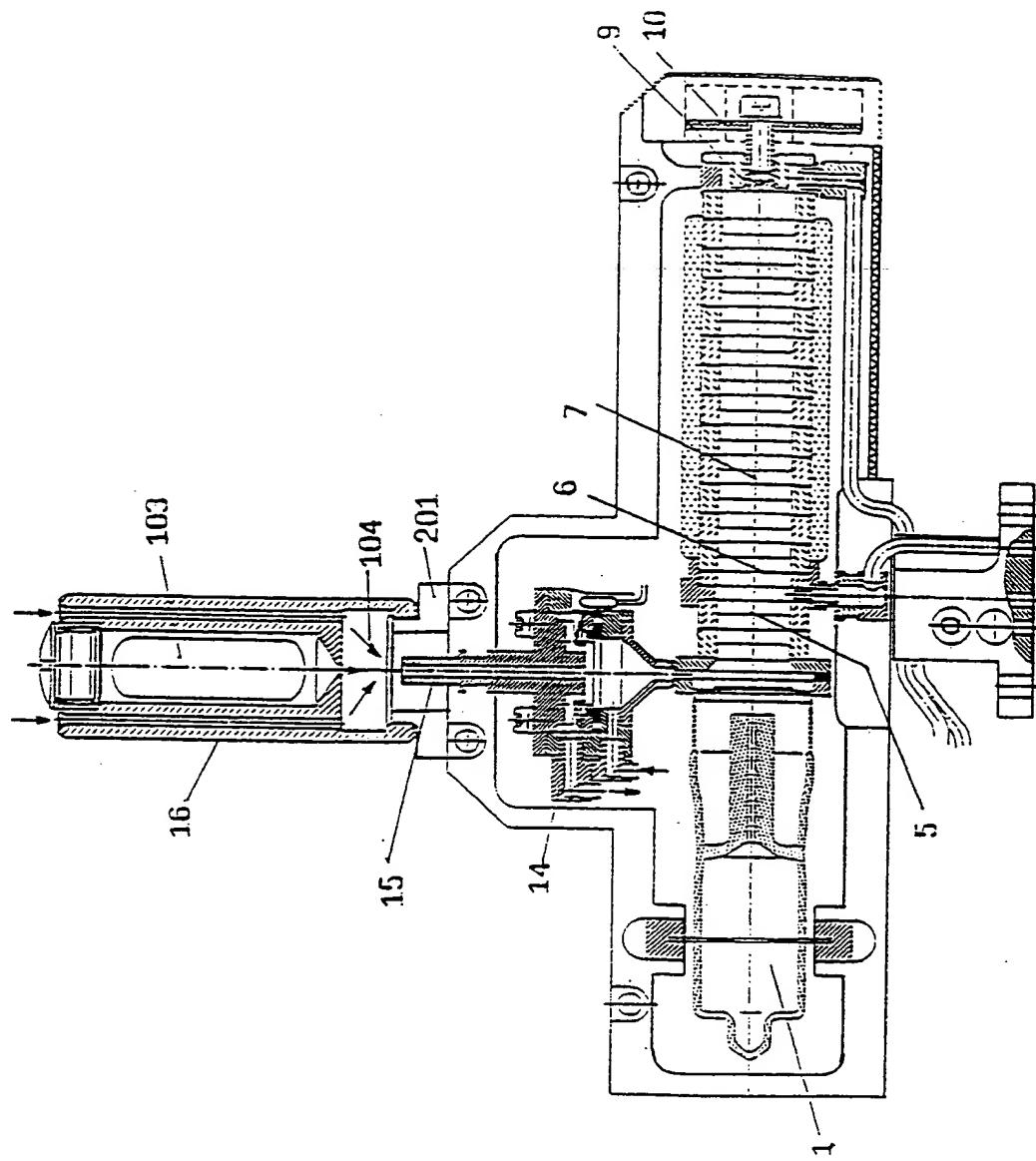


Fig. 6

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 795 749 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
19.08.1998 Patentblatt 1998/34

(51) Int. Cl.⁶: G01N 27/64

(43) Veröffentlichungstag A2:
17.09.1997 Patentblatt 1997/38

(21) Anmeldenummer: 97103324.6

(22) Anmeldetag: 28.02.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FI FR GB LI SE

(72) Erfinder:

- Döring, Hans-Rüdiger
04315 Leipzig (DE)
- Arnold, Gerd
04109 Leipzig (DE)
- Adler, Joachim
04357 Leipzig (DE)
- Röbel, Thomas
04299 Leipzig (DE)
- Riemenschneider, Jürgen
04318 Leipzig (DE)

(30) Priorität: 12.03.1996 DE 19609582

(71) Anmelder:
BRUKER-SAXONIA ANALYTIK GMBH
D-04318 Leipzig (DE)

(54) Photoionisations-Ionenmobilitätsspektrometrie

(57) In einem Verfahren der Photoionisations-Ionenmobilitätsspektrometrie wird ein Reagenzgas zugespült, insbesondere ein Aromat, der im Bereich der ionisierenden VUV-Strahlung einen großen Ionisierungsquerschnitt aufweist aber eine geringe Wahrscheinlichkeit für die Bildung von protonierten Quasi-Molekülien. Dadurch wird die Detektion auch von nur

schwach protonenaffinen Substanzen verstärkt oder gar erst ermöglicht und auch der Nachweis elektronegativer Substanzen in einem negativen Betriebsmodus ist verbessert. Bevorzugte Reagenzgase sind Benzol, Toluol und Xylool.

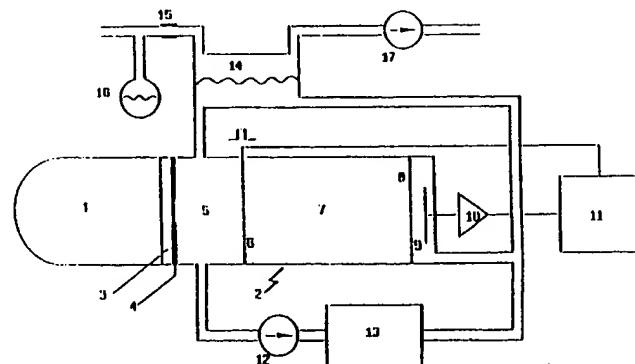


Fig. 1

EP 0 795 749 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 10 3324

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	US 5 032 721 A (BACON ALLAN T ET AL) 16.Juli 1991 * Zusammenfassung * ---	1	G01N27/64
A	EP 0 135 747 A (BENDIX CORP) 3.April 1985 * Zusammenfassung * ---	1	
A	US 3 621 239 A (COHEN MARTIN J) 16.November 1971 * Zusammenfassung * ---	1	
A	US 4 317 995 A (BRADSHAW ROBERT F D ET AL) 2.März 1982 * Zusammenfassung * ---	1	
D,A	US 5 338 931 A (SPANGLER GLENN E ET AL) 16.August 1994 * Zusammenfassung * -----	1	
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)			
G01N			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	24.Juni 1998	Duchatellier, M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

BACKFILE DOCUMENT INDEX SHEET



A DOCPHOENIX

APPL PARTS

IMIS	_____
Internal Misc. Paper	
LET.	_____
Misc. Incoming Letter	
371P	_____
PCT Papers in a 371 Application	
A...	_____
Amendment Including Elections	
ABST	_____
Abstract	
ADS	_____
Application Data Sheet	
AF/D	_____
Affidavit or Exhibit Received	
APPENDIX	_____
Appendix	
ARTIFACT	_____
Artifact	
BIB	_____
Bib Data Sheet	
CLM	_____
Claim	
COMPUTER	_____
Computer Program Listing	
CRFL	_____
All CRF Papers for Backfile	
DIST	_____
Terminal Disclaimer Filed	
DRW	_____
Drawings	
FOR	_____
Foreign Reference	
FRPR	_____
Foreign Priority Papers	
IDS	_____
IDS Including 1449	

NPL	_____	CTNF	_____
Non-Patent Literature		Count Non-Final	
OATH	_____	CTRS	_____
Oath or Declaration		Count Restriction	
PET.	_____	EXIN	_____
Petition		Examiner Interview	
RETMAL	_____	M903	_____
Mail Returned by USPS		DO/EO Acceptance	
SEQLIST	_____	M905	_____
Sequence Listing		DO/EO Missing Requirement	
SPEC	_____	NFDR	_____
Specification		Formal Drawing Required	
SPEC NO	_____	NOA	_____
Specification Not in English		Notice of Allowance	
TRNA	_____	PETDEC	_____
Transmittal New Application		Petition Decision	

OUTGOING

CTMS	_____
Misc. Office Action	
1449	_____
Signed 1449	
892	_____
892	
ABN	_____
Abandonment	
APDEC	_____
Board of Appeals Decision	
APEA	_____
Examiner Answer	
CTAV	_____
Count Advisory Action	
CTEQ	_____
Count Ex parte Quayle	
CTFR	_____
Count Final Rejection	

INCOMING

AP.B	_____
Appeal Brief	
C.AD	_____
Change of Address	
N/AP	_____
Notice of Appeal	
PA..	_____
Change in Power of Attorney	
REM	_____
Applicant Remarks in Amendment	
XT/	_____
Extension of Time filed separate	

File Wrapper

FWCLM	_____
File Wrapper Claim	
IIFW	_____
File Wrapper Issue Information	
SRFW	_____
File Wrapper Search Info	

Internal

SRNT	_____
Examiner Search Notes	
CLMPTO	_____
PTO Prepared Complete Claim Set	

ECBOX	_____
Evidence Copy Box Identification	
WCLM	_____
Claim Worksheet	
WFEE	_____
Fee Worksheet	

